



TITLE:

# 湖での溶存ケイ酸の地球化学的動態ならびに重合体の生成と分解の反応過程( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

朴, 紫暎

---

CITATION:

朴, 紫暎. 湖での溶存ケイ酸の地球化学的動態ならびに重合体の生成と分解の反応過程. 京都大学, 2020, 博士(人間・環境学)

ISSUE DATE:

2020-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k22545>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により要約は2020-04-01に公開; 許諾条件により要旨は2020-04-01に公開

( 続紙 1 )

京都大学	博士（ 人間・環境学 ）	氏名	朴 紫暎
論文題目	湖での溶存ケイ酸の地球化学的動態ならびに 重合体の生成と分解の反応過程		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>水圏における栄養塩や微量元素の分布・存在形態ならびにそれらの変動を明らかにすることによって、水域の生物地球化学的過程の推測や物質循環機構の理解が可能となる。もちろん、これらの十全な理解には、水圏が接する気圏や地圏での知見も重要となることは言を俟たない。ケイ酸はリン酸や硝酸とともに水圏における主要な栄養塩として古くから活発にその地球化学的動態が研究されてきた。これはケイ酸、リン酸、硝酸が、植物プランクトンの必須栄養塩でありそれらの生長の制限因子となるからである。しかしながら、リン酸や硝酸に比べ、ケイ酸の地球化学的動態、特に、水から堆積物への除去、堆積物から水への溶出といった水相/堆積物間での挙動については詳しくは明らかにされていない。このことには、リン酸や硝酸はすべての植物プランクトンの生長に関与するが、ケイ酸の影響は珪藻などの一部の植物プランクトンに限られること、リン酸や硝酸に比べてケイ酸は水域での平均存在量が多いことなどにより、ケイ酸は生物生産の律速にはなっていないと考えられてきたことが関係している。本論文では、こうしたケイ酸の水圏地球化学的研究の現状に基づき、汽水湖と淡水湖における深水層と堆積物間でのケイ酸の生物地球化学的過程の解明を目指している。中でも、無酸素・還元的な湖底では堆積物から深水層へのケイ酸の溶出が起り、上部の植物プランクトン生産層へのケイ酸供給源となることに着目して、無酸素・還元的堆積物中でのケイ酸の挙動について詳しく調査している。また、この研究の過程で、淡水湖の堆積物間隙水中にはケイ酸の高分子重合体が溶存していることを発見し、その生成と分解の反応過程についての解析も行っている。ケイ酸の高分子重合体については、水圏におけるその存在がときに報告されることはあっても、存在の確証は得られておらず、ケイ酸の生物地球化学における長年の検討課題の一つであったものである。</p> <p>第1章では、水圏での溶存ケイ酸の化学種、分布、化学動態、循環機構について先行研究の成果を概説している。ケイ酸は水圏では基本的に<math>\text{H}_4\text{SiO}_4</math>の単量体として溶存していること、ケイ酸は珪藻の生長に必須の成分でありその多寡が植物プランクトン群集組成に影響すること、水域に流入したケイ酸の水相からの除去と堆積物への移行、その後の堆積物中での続成作用と堆積物からの溶出の機構について紹介している。ケイ酸が高濃度になると重合反応が起り多量体として存在する可能性について、また、こうした研究の基礎となる全濃度・単量体・低分子重合体・高分子重合体の溶存ケイ酸の測定方法について解説もしている。海水中では4量体までの低分子重合体が存在していること、これらの低分子重合体は植物プランクトンが利用可能であるが、さらに重合が進んで高分子になると植物プランクトンが利用不能となり、重合体化によってケイ酸の生物利用能に差が表れることを示した。これらを踏まえて、ケイ酸の分布、動態、特に水相/堆積物間での挙動を明らかにすることの重要性を、生物地球化学の観点から明確に示した。</p> <p>第2章では、汽水湖、中海での観測事例をもとに、湖底が酸化的環境から無酸素・還</p>			

元的環境に変移したときに起こる堆積物から湖深水層へのケイ酸の溶出について議論している。微生物による硫酸還元に伴って生成した硫化水素が、ケイ酸を吸着した水和鉄酸化物を還元し硫化鉄に変性させることにより、ケイ酸が溶出するという仮説を提案し、その検証を試みている。中海での長期的な実地調査、合成水和鉄酸化物や中海から採取した実堆積物を用いての室内実験の双方から、仮説が成立することを確証している。この生物地球化学的過程により、ときによっては単量体・低分子重合体ケイ酸濃度は7.0 mmol/Lにも達し、単量体ケイ酸の溶解度1.4 mmol/L (15 °C) の5倍に相当する高濃度のケイ酸が溶存することになると述べている。

第3章では、第2章で中海の堆積物間隙水中で極めて高濃度の溶存ケイ酸が検出されたことに基づいて、汽水湖と淡水湖の比較研究を行っている。複数の汽水湖と淡水湖での調査を行って、それぞれの湖で、中海と同様のケイ酸の生物地球化学的過程が観測されるのかを検討している。汽水湖では、調査した中海、水月湖、菅湖のいずれでも、堆積物間隙水中の全ケイ酸濃度は単量体ケイ酸の溶解度1.4 mmol/Lを超えていて、どの湖でも同じ生物地球化学的過程にあると推測された。しかし、高分子重合体ケイ酸は全く存在していなかった。一方、淡水湖での全ケイ酸濃度は汽水湖のそれよりも低く、琵琶湖でも河口湖でも単量体ケイ酸の溶解度以下であった。しかしながら、淡水湖では高分子重合体ケイ酸が存在しており、汽水湖とは異なる生物地球化学的過程にあることが示された。これらの対照的な結果に基づいて、水和鉄酸化物へのケイ酸の吸着が高分子重合体ケイ酸生成の鍵を握っていると考え、様々な条件下での水和鉄酸化物へのケイ酸の吸着と、硫化ナトリウム溶液と水和鉄酸化物の反応に伴うケイ酸の脱離について検討している。その結果、ケイ酸が吸着した水和鉄酸化物沈殿が熟成するにつれて、沈殿内での重合体化が徐々に進むこと、硫化ナトリウムとの反応により水和鉄酸化物が硫化鉄に変性し高分子重合体ケイ酸の脱離が起こることを示した。

第4章では、堆積物間隙水中で、汽水湖では全ケイ酸濃度は高いが高分子重合体ケイ酸は存在しないのに対し、淡水湖では全ケイ酸濃度が低く単量体ケイ酸の溶解度以下であっても、高分子重合体ケイ酸が存在することに焦点を当て、研究を進めている。すなわち、汽水湖水の第一主成分である塩化ナトリウムに着目して、高分子重合体ケイ酸の生成と分解に対するその影響について調べている。また、水中の溶存酸素の影響についても検討している。その結果、詳しい反応機構については不明であるが、塩化ナトリウムは高分子重合体ケイ酸の生成を阻害し分解を促進すること、溶存酸素の存在下ならびに酸化的环境では、高分子重合体ケイ酸は安定に溶存できないことを明らかにした。

第5章では、本論文の第1章から第4章を総括している。水和鉄酸化物へのケイ酸の吸着と同酸化物からの脱離に基づく、湖におけるケイ酸の生物地球化学的過程を纏めている。高分子重合体ケイ酸の生成と分解の過程に関する汽水湖と淡水湖の特徴と、地球化学的差異について述べている。加えて、湖水特性の違いによる高分子重合体ケイ酸の溶存安定性の相違について言及し、水圏地球化学における今後の高分子重合体ケイ酸の研究の重要性について展望している。

(論文審査の結果の要旨)

水圏における栄養塩や微量元素の分布・存在形態とそれらの変動には、物理・化学・生物にわたる水域の微細な環境変化までもが反映されやすい。このために、水域における生物地球化学的過程の把握や物質循環機構の理解のために、栄養塩や微量元素の分布と動態が詳しく研究されてきた。ケイ酸はリン酸や硝酸と並ぶ水域での主要な栄養塩であり、植物プランクトンの重要な生長制限因子である。しかしリン酸や硝酸に比べると、ケイ酸の地球化学的動態は詳しくは明らかにされていない。特に、水域上層の植物プランクトン生産層への栄養塩の再供給過程である堆積物から湖水への溶出機構など、ケイ酸の水相/堆積物間での地球化学的挙動は十分に解明されていない。これは、すべての植物プランクトンにとってリン酸と硝酸は必須の栄養塩であるが、ケイ酸の重要性は珪藻などの一部の植物プランクトンに限られ、水域での平均存在量もリン酸や硝酸に比べてケイ酸は比較的高いことに由来している。本論文では、こうしたケイ酸の水圏地球化学的研究の現状に基づき、さまざまな汽水湖と淡水湖で調査を行って、深水層と堆積物間でのケイ酸の生物地球化学的過程を体系的に理解することを企図している。それゆえ、この試みは比較陸水学の研究としても意義あるものである。また、ケイ酸重合体についても検討している。水圏におけるケイ酸の高分子重合体の存否の解明は、ケイ酸の地球化学における長年の課題であったことから、この研究の重要性は高い。

第1章は、溶存ケイ酸の生物地球化学についての概説である。先行研究に基づいて、水圏でのケイ酸の溶存化学種・分布・動態・循環機構・生物利用能に関して整理し、体系化している。特に生物利用能について、単量体・低分子重合体・高分子重合体に分けて詳しく説明している。また、こうした研究の基礎となるケイ酸化学種の定性・定量ならびに分別の分析法に関する解説している。これらはケイ酸の生物地球化学に新たな側面を拓くとともに、今後の研究に対する意欲ある展望ともなっている。研究課題に対する申請者の深い知識と優れた構想力が見て取れる。

第2章は、湖底が酸化的環境から無酸素・還元的環境に移行したときに起こるケイ酸の生物地球化学的過程の変動を、汽水湖である中海を事例にして議論した研究である。酸化的環境では、水和鉄酸化物の沈殿生成に伴うケイ酸の吸着、水相から堆積物へのケイ酸除去が起こる。無酸素・還元的環境では、微生物による硫酸還元によって生成した硫化水素が、ケイ酸を吸着した水和鉄酸化物を還元し、硫化鉄に変性させる。硫化鉄は水和鉄酸化物に比べ、ケイ酸に対する吸着能が劣る。このために、ケイ酸は堆積物から間隙水そして底層水へと溶出する。この過程を、実地観測と室内実験の双方により明確に実証した。これは湖水相への溶存ケイ酸の再供給源として、堆積物が極めて重要であることを示した画期的な成果と言える。また、ケイ酸がこのような循環機構にあるために、単量体・低分子重合体ケイ酸濃度が単量体ケイ酸の溶解度1.4 mmol/L (15 °C) の5倍に相当する値、7.0 mmol/Lにも達する場合があることを示したことは、ケイ酸の湖での地球化学的動態を解くに関して重要な発見となっている。これまでは存在の確証が得られていなかった高分子重合体ケイ酸が水圏に実在することを期待させる驚くべき研究成果である。

第3章は、ケイ酸の生物地球化学的過程に関する汽水湖と淡水湖の比較研究である。複数の汽水湖と淡水湖での調査を行って、それぞれの湖で、ケイ酸の生物地球化学的過程が中海と同様であるのかを検討している。汽水湖では、中海、水月湖、菅湖

のいずれでも、堆積物間隙水中の全ケイ酸濃度は単量体ケイ酸の溶解度を超えていて、どの湖でも同じ生物地球化学的過程にあると推測された。しかし、高分子重合体ケイ酸は全く存在していなかった。一方、淡水湖での全ケイ酸濃度は汽水湖のそれよりも低く、琵琶湖でも河口湖でも単量体ケイ酸の溶解度以下であった。しかしながら、どちらの湖でも高分子重合体ケイ酸が存在しており、汽水湖とは異なる生物地球化学的過程にあった。これらの対照的な結果に基づいて、申請者は高分子重合体ケイ酸の生成は、水和鉄酸化物へのケイ酸の吸着がひきがねになると考え、水和鉄酸化物へのケイ酸の吸着と、硫化ナトリウムとの反応による水和鉄酸化物の硫化鉄への変性に伴うケイ酸の脱離について、詳しく検討した。その結果、水和鉄酸化物内で多数のケイ酸分子が長時間にわたって至近距離に密集することで高分子重合体化が徐々に進むこと、水和鉄酸化物から硫化鉄への変性によりこの高分子重合体ケイ酸が間隙水中に脱離することを明らかにした。本研究は、水圏内に高分子重合体ケイ酸が存在するという確証を世界で初めて示し、その反応機構の概略を明らかにしたものとして、水圏化学またコロイド化学にとって極めて興味深い知見を与えている。

第4章は、汽水湖と淡水湖での高分子重合体ケイ酸の存否の相違に関する研究である。汽水湖塩水の第一主成分である塩化ナトリウムに注目し、高分子重合体ケイ酸の生成と分解に対する影響について検討した。詳しい反応機構は明らかにできていないが、塩化ナトリウムの存在が高分子重合体ケイ酸の生成を阻害するだけでなく、その分解を促進することを明らかにした。これは、汽水湖と淡水湖での申請者の観測結果と見事に一致している。また、溶存酸素の影響についても調べている。溶存酸素を十分に含む水中では、高分子重合体ケイ酸は安定に溶存できないことを明らかにし、無酸素・還元的な堆積物間隙水中で高分子重合体ケイ酸が溶存していた事実との合致を示した。今後、高分子重合体ケイ酸の化学を追究するうえでの基盤的知見を与えている。

第5章は、本論文の第1章から第4章の纏めである。水和鉄酸化物によるケイ酸の吸着除去、同酸化物の変性に伴うケイ酸の溶出、これら反応に付随して起こるケイ酸の高分子重合体化が、湖におけるケイ酸の生物地球化学的過程の重要な構成要素となること総合的に論じた。水質の違いによる高分子重合体ケイ酸の溶存安定性の相違についても言及するとともに、今後の高分子重合体ケイ酸の研究について展望している。ケイ酸の水圏化学を比較陸水学の観点に立って、見事に総括している。

以上のように、本論文は湖でのケイ酸の分布と動態、高分子重合体の生成と分解の反応を、汽水湖と淡水湖の比較により、明らかにしたものである。水域の酸化還元環境の変動とケイ酸の分布や動態との関係性を明らかにし、高分子重合体の存在を確証した成果は、水圏地球化学的にも、生物地球化学的にもまさに優れたものといえる。したがって、本論文は地域・地球規模の環境変動と自然環境の動的関係を考究する相関環境学専攻自然環境動態論講座にふさわしい内容を備えたものと言える。

よって、本論文は博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和2年1月16日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公表可能日： 令和2年4月1日以降